PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

59-144614

(43)Date of publication of application: 18.08.1984

(51)Int.Cl.

D01F 8/10
// A01K 69/00
A01K 73/00
A01K 74/00
A01K 77/00

(21)Application number : 58-015783

(71)Applicant: KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

02.02.1983

(72)Inventor: SASAKI TORU

ENDO HIROYUKI OHIRA SEIICHI

(54) CONJUGATED YARN AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain conjugated yarn having high knot strength, by extruding together specific conjugated yarn having layers consisting of polyvinylidene fluoride from a concentric core-skin conjugated die, drawing it at a constant temperature.

CONSTITUTION: Conjugated yarn having ≥1.10d/g inherent viscosity of core part, an apparent viscosity of sheath part lower than that of the core part (preferably, the difference of apparent viscosity between the sheath part and core part is ≥4,000 poise at 100/sec shear rate at 260°C), consisting of a polyvinylidene fluoride system such as polyvinylidene fluoride homopolymer, etc., is extruded together from a conjugated die consisting of two layers of sheath and core. The yarn is then drawn at a temperature ≥5°C lower than the melting point of the core layer but not ≥30°C at ≥5.0 times draw ratio at least one stage to give the desired conjugated yarn having ≥36.0×10-3 birefringence.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-144614

⑤Int. Cl.³D 01 F 8/10// A 01 K 69/0073/00

識別記号

庁内整理番号 7107-4L 6804-2B 母公開 昭和59年(1984)8月18日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 7 頁)

図複合糸及びその
 製造方法

74/00 77/00

願 昭58-15783

②出 願 昭58(1983) 2月2日

⑪発 明 者 佐々木徹

②特

いわき市東田町金子平1-86

⑩発 明 者 遠藤弘之

いわき市金山町朝日台36-10

⑫発 明 者 大平清一

北茨城市大津町北町1484-239

⑪出 願 人 呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁

目9番11号

個代 理 人 弁理士 清瀬三郎 外1名

朔 捌 鬼

1 発明の名称 複合糸及びその製造方法 2.特許讃求の範囲

- (I)、

 (I)、

 納と芯の少なくとも2層構造からなり、いずれの層もポリ乳化ビニリデン系樹脂からなり、芯部のインヒャレントビスコシテイが

 1.10 4/g 以上であり、 韓部の見掛け粘度が

 芯部の見掛け粘度より小さい複合糸であり、

 該複合糸の複屈折率が 3 6.0 × 10⁻⁸ 以上である複合糸。
- (2)、 例部と芯部の見掛け粘度の差が 260℃で剪 防速度が 100/秒のときに 4000 poise 以上で あることを特徴とする特許請求の範囲第 1項 記載の複合系。
- (3)、 補部と芯部の見掛け粘度の差が260℃で剪 断速度が100/秒のときに6000 poise 以上で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項 記載の複合系。
- (4)、心部のポリ弗化ビニリデン系樹脂が非化ビ

ニリデンホモポリマー、弗化ビニリデンを70 モル多以上とするコポリマー又はこれらの少なくともいずれかを主とする組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第 3項のいずれかに記載の複合糸。

- (5)、 芯部のポリ弗化ビニリデン系樹脂が弗化ビニリデンホモポリマー、 卵化ビニリデンを90 モル多以上とするコポリマー又はこれらの少なくともいずれかを主とする組成物であることを特徴とする特許講求の範囲第4項記載の複合糸。
- (6)、芯部のポリ那化ビニリデン系例脂が非化ビニリデンホモポリマー又は非化ビニリデンホモポリマーを 95 取激 9 以上とする組成物であることを特敵とする特許納求の範囲第 4 項 配収の複合系。
- (7)、鞘部のインヒヤレントビスコシテイを芯部のそれより小さくしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに配載の複合系。

- (8)、軟化剤を輸部にのみ、或は輸部により多く 含めたことを特徴とする特許請求の範囲第1 <u>力至</u> 項第6項のいすれかに記載の複合系。
- (9)、軟化削が可塑剤であることを特徴とする特 許請求の範囲第8項配載の複合系。
- (II)、軟化剤が柔軟剤であることを特徴とする特 許詡求の範囲第8項記載の複合系。
- (12)、 芯部のインヒャレントピスコシテイが 1.20 4/8 以上であることを特徴とする特許請求の 範囲第 1 項乃至第 11 項のいずれかに配収の 複合糸。
- - (14)、複屈折率が38×10⁻⁸以上であることを特 微とする特許請求の範囲第13項配敝の複合

た被刑折率 Δn値曲線又はヤング率曲線の一次変曲点と二次変曲点との間の倍率で1段延伸し、引続いて2段延伸することを特徴とする特許請求の範囲第18項配椒の複合系の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は結節強度の大きいポリ郭化ビニリデン系樹脂フィラメント及びその製造方法に関する。

ポリ那化ビニリデン系樹脂フイラメントは漁 物用糸としてほぼ理想的な特性を有しているが、 モノフイラメントは結び目より切断するため結 節強度のなお一層の向上が選まれていた。結節 強度は糸径が小さい程大きくなるが、糸径が小 さくなれば当然のことながら引張強力・結節第 力が低下してしまう。また配向度を高めればあ とになるとかえつて結節強度は低下してしまう 関係にある。また重合度を高めれば本質的低は 結節強度は向上する等であるが、加工性の低下 糸。

- (5)、表面の屈折率が1.415以下であることを特 敬とする特許翻求の範囲第1項乃至第14項の いずれかに配敵の複合糸。
- (16)、 表面の屈折率が 1.410 以下であることを特 数とする特許請求の範囲第 15 項記載の複合 糸。
- (17、同心翰芯の少なくとも2層からなる複合ダイより芯部のインヒヤレントビスコシテイを1.10 4/9 以上とし、翰部の見掛け粘度を芯のそれより小さくし、且ついずれの廣もポリ邦化ビニリデン系からなる複合系を共押出し、次版で融点より5で以上下廻るが融点より30で以上は下廻らない温度において延伸倍率を5.0 位以上で少なくとも1段延伸する複合系の製造方法。
- (18)、少なくとも1段延伸することが2段延伸であることを特徴とする特許請求の範囲第17 項記載の複合糸の製造方法。
- 19、2 段延伸が概々の1 段延伸倍率毎に測定し

を招き、やはり高い結節結度を発現させるのに は限度があつた。かくの如く実用上重要な他の 物性,加工性を損なうことなく高い結節強度を 得るには限界があつた。

本発明の目的は実用上重要な他の物性,加工性を損なうことなく結節強度の高いポリ弗化ビニリデン系倒脂フイラメントを提供することにある。

本発明は賴と芯の少なくとも2 層構造とし、 朝の見掛け粘度を芯のそれに比し小さくすることにより、従来最大の結節強度を付与させてい た配向度より更に一扇配向度を高めても結節強 度の低下を招くことなく、より高い結節強度が 得られることを知見したことに悲づくものであ る。

特開昭59-144614(3)

い複合系であり、該複合系の複屈折率が36.0×10⁸以上である複合系及び同じ鞘と芯の少なくとも2層からなる複合ダイより、芯部のインヒャレントビスコンテイを1.10 4/8 以上とし、輸部の見掛け粘度を芯のそれより小さくし、且ついずれの層もポリ弗化工房の、点より5 セ以上下週合系を共押出し、次いで融点より5 セ以上下週るが融点より30セ以上は下週らない温度において延伸倍率を5.0 倍以上で少なくとも1 段延伸する複合系の製造方法にある。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は翰と芯の少なくとも2層構造からなる。例えば韓と芯の2層からなる構造、翰と芯の他にそれらの間に1層若しくは多層からなる多層構造,その極限である連続的に設備と芯との間の構成が変化する構造体等が任意に採用される。ただ加工の面の容易さからは韓と芯の2層構造が好ましく用いられる。

このような少なくとも2 隣からなる構造体は 見掛け粘度の異なつたポリ弗化ビニリデン系樹

本発明複合系はいずれの層の構成樹脂もポリ 弗化ビニリデン系樹脂からなる。

ポリ弗化ビニリデン系樹脂としてはポリ弗化 ビニリデンホモポリマーの他、弗化ビニリデン を50モルあ以上とし、これと共取合可能な1 獲もしくは2種以上のコモノマーからなるコポ リマー、これらの少なくともいずれかを主とす る組成物が用いられる。特に芯を構成するポリ 弗化ビニリデン系側脂としては好ましくはホモ ポリマー、弗化ピニリデンを70モル男以上と する二元义は二元以上のコポリマー、これらの 少なくともいずれかを主とする組成物が用いら れ、より一層好ましくはホモポリマー、非化ビ ニリテンを90モルが以上とするコポリマー又 はこれらの少なくともいずれかを主とする組成 物が用いられ、更に一層好ましくは弗化ビニリ デンホモポリマー単独又は非化ピニリデンホモ ポリマーを95 崩潰の以上とする組成物が用い・ られる。ことで弗化ビニリデンコポリマーとし ては那化ビニリデンと共重合し得るコモノマー

脂からなり、鞘の見掛け粘度を芯の見掛け粘度 より小さくすることである。中でも網と芯2腐 の間に別の腐があるときは袋屑に近い層程見掛 け粘度を小さくすることが望ましい。網と芯と の見掛け粘度の差はある程度以上あることが望 ましく、260℃、剪断速度100/秒で測定した ときに4000 poise 以上、より好ましくは6000 poise 以上の差があると良い。この範囲外にお いては顕著な結節強度の向上が発現されにくい ためである。

なお本発明で育り見掛け粘度とは島津製作所製高化式フローテスターにより直径 1 mmの 見さ 10 mmの ノズルより 260℃で求めた値である。 更に説明をすれば一足圧力でブランジャーを降下させて溶験樹脂を押出し、その時の加圧力 P(kg/cm²)、押出量(cc/分)、ノズルの直径 Dcm,ノズルの長さ Lcm, 裏力加速度 g(g・cm/sec²)としたとき次式により見掛け粘度 napp を求めたものである。

 $\pi app = \frac{\pi D^4 P g}{128 L Q}$

は任意のものが用いられるが、中でも那化ビニル,三弗化エチレン、四弗化エチレン、三弗化 位 し かっこか が は かっこか が が が が り が け が け が け が け い られる。 また 組 成 物 を 存 成 す る も の を し て は 可 塑 剤 ・ 柔 軟 剤 ・ 安 定 剤 ・ 顔 料 等 の 添 加 物 、 ポリ 弗 化 ビニ リ デンと 相 溶 し 得 る 樹 脂 、 例 え ば ア ク リ ル 酸 メ チ ル を 主 と す る コ ポ リ マ ー 等 が 用 い られる。

輸部の見掛け粘度を芯部のそれより小さくするためには例えば次のような手段が採用される。一つの手段は輸部のインヒャレントビスコンティを芯部のそれより小さくすることである。インヒャレントビスコンティの差は 0.1 41/8 以上、好ましくは 0.15 41/8 以上、より一脳好ましくは 0.20 41/8 以上とする範囲が用いられる。ここでインヒャレントビスコンティというのは溶剤をジメチルホルムアマイドとし、歳度を 0.48/41, 温度を 30℃とする条件で求めた値である。

また別の手段は軟化剤を鞘部にのみ或は鞘部

特開昭59-144614(4)

により多く含めるととである。 ここで軟化剤と は溶験時の樹脂の流れを促進するものを指し、 例えばポリエステル可塑剤のような可塑剤、ポ リアクリル酸メチル、アクリル酸メチルを主と し、例えばイソプチレン、メタクリル酸メチル 等のコモノマーからなるコポリマーのようにガ ラス転移点が低くポリ弗化ビニリデン系樹脂と 相溶性のある樹脂のような成形後の樹脂を軟ら かくするために用いられる柔軟剤等が挙げられ る。

上記に説明した通り翰部の見掛け粘度を芯部のそれより小さくし、いずれの層もポリ弗化ビニリデン系樹脂からなつたとしても芯部のインヒヤレントビスコシテイが小さいと大きな結節 強度は得られず、1104/8以上とすることが必要であり、好ましくは 1204/9以上の範囲が用いられる。ことでインヒヤレントビスコシテイは前述したそれと同一の測定条件によるものである。

さらに本発明においては糸の視別折率が36

により紡糸した後前述の複個折率を得るへくを 点より5で以上下廻るが、一般点より30で以上 は下廻らない温度において延伸倍率を5.0倍以 上で少なくとも1段延伸することにより得られ る。好ましくは2段延伸する方法が用いられ、 特に特公昭53-22574号で開示するように稚 本の1段延伸倍率毎に測定した複刷折率△n値 曲線又はヤング率曲線の一次変曲点と二次変曲 点との間の倍率で一段延伸し、引続いて2段延伸する方法が好ましく用いられる。

以下與施例を示す。

实施例 1

×10⁻⁵以上とすることが必要である。 被屈折率がこの値より小さいと、結節強度が小さくなるためである。 好ましくは被屈折率は 37×10⁻⁶以上、より一庵好ましくは 38×10⁻⁸以上の範囲とすることにより結節強度を高めることができる。

尚、ことでいう複屈折率は例えば「高分子」 第5巻第306~310頁に示されている一般に レターデーション(Ratardation)法という通 常の測定法によるものである。

即ち、偏光顕微鏡の十字ニコル下に円住状の 繊維の端を楔状に切り、 45° の方向に傾けて Na-D線($\lambda=589m\mu$)を通して見る。

その時楔状切端に扱われる黒い縞酸の数(n)から得られるその行程窓 n l と、更にコンペンセータで端数のその行程差 e l を測定する。その時糸の直径を d とすると糸の固有複屈折率 n l ー n l = Δn は次式から求められる。

 $(n+\epsilon)\lambda = d \times \Delta n$

このような本発明複合糸は好適には共押出法

掛け粘度は260℃,剪断速度100/秒で~ 39000 poise である。これらを吐出口径が 1.5㎜の同心鞘芯複合ノズルより共押出した 後ノズル下にヒータを付したマントル被いを 配し、雰囲気を250℃に加熱した中を通して そのまま30℃の水中で冷却し、連続して 165℃のグリセリン浴中で5.4倍に延伸し、 **単に 170℃の グリセリン浴中で 1.22 倍に延** 伸し、80℃の熱風雰囲気中で5多緩和処理 して捲き取つた。との糸径は128μであり、 韓部の占める容積は20%であり、引張強度 は93kg/m², その破断伸促は21%, 結節強 度は85kg/m²、その彼断伸度は15%であり、 透明且つ光沢のある糸を得た。また糸袋面の 屈折率は 1.4069 であり、糸の複屈折率は 39.5×10⁻³である。

尚、屈折率の測定は「高分子」第5巻第 306~310 質に示されている測定法により 求めたものであり、サンブル糸をアッペ屈折 針を用い25℃,50%程度中でペッケ法にて 表面の繊維軸方向の爪折率を測定したもので ある。

比較例1

nind が 1.34/8 の弗化ビニリデンホモポリマー100 重点部と、プロビレングリコールとアジビン酸とより得た平均分子儀 2200 のポリエステル可塑剤 5 難量部との組成物を 275 でで35 が 押出機から押出した。 この見掛け粘度は 260 で、 判断速度 100/秒で 20000 poiseである。

輸芯二層とするのを単層とした以外は契約 例1と同様に裕融紡糸し、延伸然処理した。 ただし延伸倍率は第1段延伸が5.4倍,第2 段延伸が1.18倍で結節強度の最高値を示し、 68.5 kg/miであつた。またその破断伸度は 16.5%であり、引張強度は81kg/mi²、その被 断伸度は24.2%であり、糸表面の囿折率は 1.4272であり、糸の復囿折率は35.5×10⁻³ であつた。

实施例2

埃 瓶 例 4

また芯材として 7 ind が 1.304/8 のポリ乳化 ピニリデンホモポリマー 100 准量部と比較例

翰材として ninh が 1.14/8 のポリ弗化ビニ リデンホモポリマー100 重要部と、比較例に 用いたのと同一の可塑剤3度量部との組成物 (この見掛け粘度は260℃,100/秒で10000 poise である)を260℃で押出した。また芯 材として ninh が 1.44/8 のポリ弗化ヒニリデ ンホモポリマー 100 重量部と、比較例に用い たと同一の可塑剤 5 重撮部との組成物(との 見掛け粘度は260℃,100/秒で28000 poise であり、融点は178℃である)を275℃で押 出した。その他は実施例1と同様の条件で実 施し、糸径が210μ,鞘部の占める容積が15 男の透明な糸を得た。その引張強度は87kg/m²、 その破断伸度は24.0%であり、結節強度は75 kg/m², その破断伸度は18.5%である。また複 屈折率は39.0×10[™]であり、糸表面の屈折率 は1.4132である。

奥施例3

鞘材として非化ビニリデンが95モル多、三 弗化塩化エチレンが5モル多のコポリマーで

1 に用いたのと同一の可塑剤 4 重 供部との組成物(との見掛け粘度は 260で ,100/秒で 21000 poise であり、融点は 178でである)を 275でで押出した。 紡糸を契施例 1 と同様 に行なつた後 164でのグリセリン俗中で 5.45 倍に延伸し、更に 168でのグリセリン浴中で 1.25 倍に延伸した。 次いで 60 での熱風雰囲気中で 5 多 緩和処理した。 この糸径は 410 μ であり、鞘部の占める容積は 8 男であり、引張 強度は $77 \, kg/m^2$ 、その破断伸度は 25.3 男であり、結節強度は $68 \, kg/m^2$,その破断伸度は 18.6 男であり、 複別折率は 39.5×10^{-8} であり、 表面の 別折率は 14078 であつた。

奖施例5

額材として 7 inh が 0.8 5 d/g のポリ 非化ビニリデンホモポリマー (この 見掛け 粘度は 260 で , 100/秒 で 9500 poise である)を 260℃で押出した。

*ጜፙጜጜኍጜ*ፙፙቒጜ*ጜጜዄፙፙኯኯ*ጜፚፚዄዄ ፟፠፟ቔቔኇኇ፠፞፞ቜዀ፟ጜ፠

また芯材としてりかが1.304/8のポリ那 化ピニリデンホモポリマー 100 重景部とポ リメチルアクリレートホモポリマー 7.5 旗景 部との組成物(この見掛け粘度は260℃。 100秒で 18000 poise であり、融点は 178℃ である。)を270℃で押出した。紡糸を與施 例1と同様に行つた後、165℃のグリセリン 浴中で5.4倍に延伸し、更に169℃のグリセ リン浴中で122倍に延伸した。次いで55℃ の熱風雰囲気中で5多級和処理した。との糸 径は1054であり、鞘部の占める容積は22 多であり、引張強度は93kg/m²、その破断伸 度は23.8%であり、結節強度は86kg/mm²、そ の破断仲度は16.7%であり、被屈折率は40.5 ×10-6であり、装面の屈折率は 1.4088 であ つた。

実施例る

鞘材として 7inh が 0.974/8 のポリ非化ビニ

13000 poise である)を265℃で押出し、 吐出口径が2.0mmのノズルより紡糸し、35℃ の水中で冷却した。次いで163℃のグリセリ ン浴中で5.4 倍に延伸し、更に186℃のグリ セリン浴中で1.18 倍に延伸し、次いで60℃ の熱風雰囲気中で5 多級和処塊した。この糸 径は128 μ であり、引張強度は78 kg/m², そ の破断伸度は24.5 % であり、結節強度は58.5 kg/m², その破断伸度は19.3 % であり、復屈折 率は36.1×10⁻⁶であり、 表面の屈折率は 1.4238 であつた。

以上の実施例に示す通り本発明複合系は結節 策度に優れているばかりでなく、引張強度、光 沢性に優れているものであり、更に加工性、生 産性にも優れるものである。

このような効果は次のような結事與と併せ考 えると以下のようなメカニズムによると考えら れる。

本弟明複合糸は上記典施例においてその例を 示すように、複屈折率は大きいにも拘らず殺慮 リデンホモポリマー (との見掛け粘度は 260 で、100/秒で11000 poise である)を260 でで押出した。

1.4121 である、より光沢性透明な糸を得た。 比較例2

ninh が 1014/g の非化ビニリデンホモポリ マー (この見掛け粘度は 260℃, 100/秒で

部位の屈折率は単層モノフィラメントに較べ小さい。屈折率および被屈折率は配向度と相関し、配向度が大きければ屈折率及び被屈折率が大きくなる故、本発明被合糸は全体的には禹配向度であるが、表層部位は単陽モノフィラメントより配向度が小さいと考えられる。

. 特開昭59~144614(ア)

にはその効果は不十分であつた。これに対し本 発明における複合糸はこの面でも改善されるも のである。

このような優れた特性を有する故、特に釣り 糸、漁網等の漁撈用糸として好ましく用いられ るが、この他例えば海底開発用ローブ、海底地 鉄規測用のローブ等の各種ローブ、崖崩れ防止 用の網、防虫網の各種網、ラケットのガット, 手術用の糸等多方面に有用に用いられ得る。

以 上

代埋人 權 瀬 三 鄭 [22]

手続補"正書

昭和 59年 1 月 25日

特許庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和 58年 特 許 願第015783号

2. 発明の名称

複合糸及びその製造方法

3. 補正をする者 事件との関係 出 願 人 クレハカガクコウギョウ (110) 呉 羽 化 学 工 楽 珠 式 会 社

4. 代 理 人

東京都千代田区丸の内二丁目6番2号401号A室

低 話 216-2588

(2722) 升理士 清 瀬 三

同 所 (3297) 并则士 足 立 卓

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正の対象 明細書の高男教辞制な説明の側

7. 補正の内容

(I)、明細審第 13 頁第 10 行「用いられる。」と ある次に下記を挿入します。

「得られる糸径としては通常 2 μm ~ 5 mm, 好ましくは 5 μm ~ 4 mm, より好ましくは 10 μm ~ 3 mm, 更に好ましくは 15 μm ~ 2.5 mmの範囲が用いられる。尚、ここで融点とは DSC (differential scanning calorimeter)で8 C/mmの昇温速度で測定したときのピーク値を云う。」

(2)、 向第 1 3 頁下から 2 行「BSC ………で砂定)」とあるを下記の通り訂正します。 「DSC で 8℃/mmの昇碼速度で砂定したときのピーク値を搬点とした)」

以上

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.